

ساخت و بررسی خصوصیات بلوری، نوری و فوتوکاتالیستی نانوالیاف وانادات بیسموت

نسرین قزکوب^۱، معصومه نادری^۲

^۱ گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

^۲ گروه فیزیک، واحد رامهرمز، دانشگاه آزاد اسلامی، رامهرمز، ایران.

چکیده

در این پژوهش، نانوالیاف وانادات بیسموت (BiVO_4) به روش حرارتی ساخته شدند. از آنالیزهای پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف نگاری پراکندگی انرژی (EDS)، طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) برای مطالعه ساختار بلوری، ریخت شناسی، خواص نوری و فوتوکاتالیستی نانوالیاف استفاده شد. از الگوی پراش پرتوی ایکس مشخص شد که نانوالیاف با فاز خالص تکمیل ساخته شده‌اند. نتایج آنالیزهای FTIR و EDS نشان دادند که در نانوالیاف عنصر ناخالصی وجود ندارد. بررسی تصویر FESEM نشان داد که متوسط اندازه طول نانوالیاف برابر 0.204 میکرومتر است. با استفاده از آنالیز UV-Vis شکاف نوری 2.19 الکترون ولت حاصل شد که در محدوده نور مرئی قرار دارد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوالیاف وانادات بیسموت در تجزیه رنگ قرمز کنگو نشان داد که این نوع نانساختار وانادات بیسموت با فاز خالص تکمیل، جهت استفاده فوتوکاتالیستی و تجزیه مواد آلی به کمک نور خورشید گزینه مناسبی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: وانادات بیسموت، نانوالیاف، تک میل، فوتوکاتالیستی، قرمز کنگو.

ایمیل نویسنده مسئول: n_ghazkoob@iau.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۰۸

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۶/۲۸

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۰

۱- مقدمه

ترکیب‌های آلی، تجزیه رنگ‌های صنعتی و تصفیه آب و هوا هستند. از نظر اقتصادی و زیست محیطی، تحقیقات روی فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی اهمیت فراوانی یافته است [۲]. وانادات بیسموت (BiVO_4) ماده نیم‌رسانای فعال در محدوده نور مرئی با شکاف انرژی مستقیم است که به دلیل ویژگی‌هایی مانند شکاف انرژی کوچک، غیر سمی بودن، مقاوم بودن در برابر خوردگی و قطبش ذاتی حاصل از زوج الکترون‌های تراز انرژی $6s^2$ ، جهت حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی در زیر نور مرئی مورد توجه فراوان قرار گرفته است [۳]. کودو^۱ و همکاران، برای اولین

با پیشرفت تمدن بشری، توسعه صنعت و فن‌آوری و ازدیاد روز افزون جمعیت، تولید زباله‌های خطرناک صنعتی مانند آلاینده‌های آلی افزایش یافته که باعث آلودگی محیط زیست شده است. علاوه بر این تخلیه مداوم آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌ها در منابع آب منجر به آلودگی آب شده که اثرات مخربی بر سلامت انسان و زندگی آبریزان گذاشته است [۱]. از جمله روش‌هایی که در تصفیه پساب‌های صنعتی مورد توجه قرار گرفته است، روش فوتوکاتالیستی می‌باشد. مواد فوتوکاتالیست به دلیل داشتن مزایایی مانند: غیر سمی بودن، پایداری بالا، مقاومت در برابر خوردگی و عدم ایجاد آلودگی ثانویه گزینه بسیار مناسبی برای تخریب

¹ Kudo

بار جهت تولید اکسیژن از فوتوکاتالیست وانادات بیسموت در حضور نیترات نقره و تحت تابش نور مرئی استفاده کردند [۴].

وانادات بیسموت یک اکسید فلزی سه‌تایی است که در سه فاز بلوری شیلایت چهارگوشی^۱، شیلایت تک‌میل^۲ و زیرکون چهارگوشی^۳ رشد می‌کند [۵]. معمولاً فاز تک‌میل در دماهای بالا و فاز چهارگوشی در محیط آبی و در دماهای پایین به‌دست می‌آیند. اگر فاز بلوری شیلایت چهارگوشی تا دمای حدود ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شود، به فاز شیلایت تک‌میل تبدیل می‌شود و گذار فاز بین ساختارهای شیلایت تک‌میل و شیلایت چهارگوشی در دمای حدود ۲۵۵ درجه سانتیگراد برگشت‌پذیر است [۵]. فاز چهارگوش دارای شکاف انرژی حدود ۳ الکترون‌ولت است و در ناحیه فرابنفش، نوار جذب دارد؛ ولی فاز تک‌میل با شکاف حدود ۲٫۳ الکترون‌ولت دارای جذب در ناحیه مرئی و فرابنفش است [۶]. نتایج حاصل از پژوهش‌های متعدد نشان داده که فاز تک‌میل به دلیل کوچکتر بودن اندازه شکاف انرژی و بیشینه جذب در طول موج حدود ۵۱۷ نانومتر، بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی را در میان سه فاز وانادات بیسموت دارد [۸،۷]. هدف این پژوهش بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت است لذا یکی از اهداف این پژوهش، ساخت نانوساختاری از وانادات بیسموت با فاز خالص تک‌میل می‌باشد.

برای ساخت وانادات بیسموت با فاز تک‌میل، از روش‌های مختلفی مانند حرارتی^۴ [۹]، احتراقی [۱۰]، واکنش حالت جامد^۵ [۱۱]، سل ژل [۱۲] و هم‌رسوبی [۱۳] استفاده شده است. افزایش سطح فعال ماده کاتالیست موجب بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود، لذا محققان برای رسیدن به این هدف ریخت‌های مختلف وانادات بیسموت مثل نانوالیاف^۶ [۱۴]، نانو صفحه [۱۵]، نانومیل^۷ [۱۴]، گل-مانند^۸

[۱۶]، مکعب-مانند^۹ و صفحه-مانند^{۱۰} [۱۷] را ساخته و مورد بررسی قرار دادند. در زمینه فوتوکاتالیستی، از نانوساختارهای وانادات بیسموت جهت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ‌هایی مانند رودامین بی [۱۸]، متیلن بلو [۱۸]، اسید اورانژ ۱۰ [۱۹] و متیل اورانژ [۲۰] استفاده شده است.

رنگ قرمز کنگو ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) یک آلاینده آلی است که در صنایعی مانند چرم، پلاستیک، چاپ، کاغذ سازی و نساجی کاربرد فراوان دارد. در یک مولکول این رنگ، دو مولکول بنزیدین و نفتیونیک اسید توسط دو گروه آزو ($-N=N-$) به هم متصل شده‌اند. بنزیدین، بخش سمی این رنگ است که موجب بروز سرطان در انسان و سمیت‌های مختلف برای جانوران و گیاهان می‌شود [۲۱]. روش‌های مختلفی برای حذف رنگ قرمز کنگو مورد استفاده قرار گرفته است اما برخی از روش‌ها، مشکلاتی ایجاد می‌کنند. به عنوان مثال، استفاده از فیلتراسیون غشایی جهت حذف این رنگ، اغلب با رسوب کردن غشاء و تولید لجن همراه است. در حالی که تجزیه فوتوکاتالیستی، روشی غیر سمی است که آلودگی ثانویه ایجاد نمی‌کند [۲۲]. از نانوکامپوزیت‌های وانادات بیسموت مانند-ZIF

$8@BiVO_4$ [۲۳]، $Ce-Co_3O_4/BiVO_4$ [۲۴]، $MIL-125-NH_2@BiVO_4$ [۲۵] و $BiVO_4/Bi-$ MOF [۲۶] هم جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو تحت تابش نور مرئی، استفاده شده است. در گزارش قبلی ما، فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات وانادات بیسموت با فاز بلوری تک‌میل، که به روش هم‌رسوبی ساخته شدند، جهت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو مورد بررسی قرار گرفته است [۲۷]. بررسی بسیاری از پژوهش‌های انجام شده، نشان داد که تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوالیاف وانادات بیسموت با فاز بلوری تک‌میل و تحت تابش نور مرئی بررسی نشده است. سطح فعال نانوالیاف، بیشتر از نانوذره‌ها است و چون افزایش سطح فعال موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌گردد لذا انتظار می‌رود که استفاده از نانوالیاف وانادات بیسموت با فاز خالص تک‌میل، نسبت به نانوذرات وانادات بیسموت با فاز خالص تک‌میل، فعالیت

دنیای نانو

¹ tetragonal sheelite
² monoclinic sheelite
³ tetragonal zircon
⁴ hydrothermal
⁵ solid-state reaction
⁶ nanofiber
⁷ nanorod
⁸ flower-like

⁹ cuboid-like
¹⁰ plate-like

یون زدایی شده شسته شد و در نهایت به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در آون خشک شد [۲۸].

۲-۲- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوالیاف و انادات بیسموت، برای تجزیه رنگ قرمز کنگو تحت تابش نور مرئی، از لامپ زنون با توان ۱۰۰ وات به عنوان منبع تابش استفاده گردید. فاصله بین سطح محلول و لامپ در حدود ۵ سانتی متر تنظیم شد. تهویه‌ای درون راکتور فوتوکاتالیست قرار داده شد تا از افزایش دمای محلول جلوگیری شود. مقدار ۳۵ میلی گرم از فوتوکاتالیست به محلول حاوی ۱۰۰ میلی لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر افزوده شد. ابتدا در وضعیت تاریکی، محلول به مدت یک ساعت هم زده شد تا بین جذب و واجذب آلاینده و فوتوکاتالیست تعادل برقرار شود. سپس در وضعیت تابش، در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه‌ای، ۵ میلی لیتر از محلول برداشته شده و برای جداسازی نانوالیاف از محلول، از سانتریفیوژ استفاده شده و در ادامه از نمونه‌ها طیف جذبی UV-Vis گرفته شد.

در فرآیند فوتولیز^۱، رنگ‌ها بدون حضور فوتوکاتالیست و در مدت زمان طولانی نیز در مقابل تابش نور تجزیه می‌گردند. اما مشکل آن است که گاهی در این فرآیند رنگ آلی کاملاً به مواد بی‌ضرر تبدیل نشده و به مواد سمی‌تر تجزیه می‌شود [۲۹]. جهت حذف اثر فوتولیز از فرآیند فوتوکاتالیستی، آزمایش محلول حاوی ۳۵ میلی گرم از فوتوکاتالیست و رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر به مدت زمان ۱۰۵ دقیقه در معرض تابش نور مرئی قرار گرفت. در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه‌ای، ۵ میلی لیتر از محلول را برداشته و با استفاده از سانتریفیوژ، جداسازی نانوالیاف از محلول انجام شده و در ادامه از نمونه‌ها طیف جذبی UV-Vis گرفته شد.

فوتوکاتالیستی تجزیه رنگ قرمز کنگو را افزایش دهد و بررسی این موضوع، هدف این پژوهش قرار گرفت. در این مقاله نانوالیاف و انادات بیسموت با فاز تک میل به روش حرارتی ساخته شدند، سپس خصوصیات بلوری، ریخت‌شناسی، نوری و فعالیت فوتوکاتالیستی نانوالیاف برای تجزیه رنگ قرمز کنگو تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- روش ساخت

مواد اولیه مورد نیاز برای ساخت نانوالیاف و انادات بیسموت، از شرکت مرک و با خلوص بالا تهیه شدند. ابتدا ۴/۸۵ گرم از نیترات بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) را به ۲۰ میلی لیتر محلول اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) اضافه کرده و هم زده شد تا محلولی شفاف تشکیل شود. سپس ۵۰ میلی لیتر سود سوزآور (NaOH) ۲ مولار به محلول اضافه شده و ۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. محصول با سانتریفیوژ جمع آوری گردیده و با آب یون زدایی شده و الکل چندین بار شسته شد و سپس به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در آون خشک گردید [۲۸]. در ادامه دو محلول شفاف ساخته شد. بدین صورت که ابتدا پودر حاصل از خشک سازی در آون را به دو قسمت تقسیم کرده برای محلول اول یک قسمت از محصول حاصل از آون را با ۱/۱۷ گرم آمونیوم متاوانادات (NH_4VO_3) به ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک (HNO_3) ۴ مولار اضافه کرده و هم زده شد. برای محلول دوم، بخش دیگر پودر حاصل از مرحله آون را با ۱/۱۷ گرم آمونیوم متاوانادات (NH_4VO_3) به ۵۰ میلی لیتر سود سوزآور (NaOH) ۲ مولار اضافه گردید و هم زده شد. محلول‌های حاصل با هم مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. اسیدیته محلول (pH) با استفاده از سود سوزآور (NaOH) روی عدد ۲ تنظیم شد. سوسپانسیون حاصل به یک اتوکلاو با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر منتقل شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. در ادامه، اتوکلاو تا دمای اتاق خنک شد و محصول نهایی با سانتریفیوژ جمع آوری گردید. رسوب به دست آمده چندین بار با الکل و آب

¹ Photolysis

۳-۲- دستگاه‌های آنالیز

برای بررسی ساختار بلوری نانوالیاف وانادات بیسموت توسط آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) از دستگاه پرتو ایکس مدل PW ۱۸۴۰ ساخت شرکت فیلیپس با تابش $\text{CuK}\alpha$ به طول موج $1/5418$ آنگستروم و در گستره زاویه‌ای ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. جهت ریخت‌شناسی و شناسایی عنصری نمونه‌ها به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل SIGMA VP ساخت شرکت ZEISS کشور آلمان و طیف نگاری پراکندگی انرژی (EDS) ساخت شرکت Oxford Instrument کشور انگلستان استفاده گردید. پیوندهای شیمیایی توسط طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل VERTEX 70 ساخت شرکت Bruker کشور آلمان بررسی شد. برای اندازه‌گیری شکاف انرژی نمونه‌ها از دستگاه طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Photonix Ar (P. P CO. Ltd) ساخت کشور ایران استفاده شد.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- بررسی پراش پرتوی ایکس

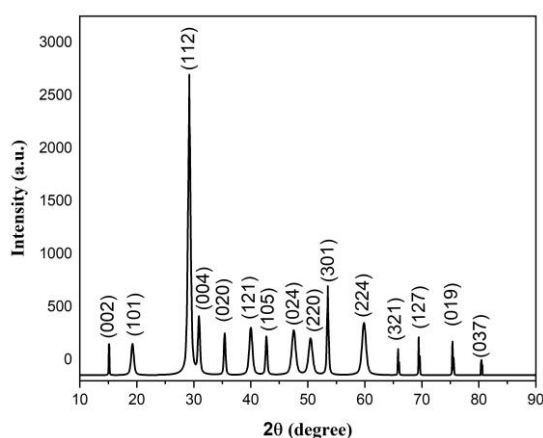
شکل (۱) الگوی پراش پرتوی ایکس نانوالیاف وانادات بیسموت را نشان می‌دهد. الگوی پراش با کارت JCPDS به شماره ۰۱-۰۷۵-۱۸۶۶ که مربوط به وانادات بیسموت با فاز بلوری تک میل است، تطابق کامل دارد و قله اضافی نشانگر حضور ناخالصی در الگوی پراش مشاهده نشد. اندازه بلورک‌ها (D) از طریق رابطه شرر (۱) تعیین شد. مشخصات ساختاری نمونه‌ها با فاز تک میل یعنی ثابت‌های شبکه (a, b و c)، زاویه γ و حجم سلول واحد (V_m) با استفاده از روابط (۲) و (۳) به دست آمدند [۳۰].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (2)$$

$$V_m = abc \sin \gamma \quad (3)$$

طول موج پرتوی ایکس با لامپ آند مس برابر \AA $1/5419$ است. β پهناي قله در نصف ارتفاع بیشینه^۱ و θ زاویه پراش می‌باشد. برای نانوالیاف وانادات بیسموت، مقادیر متوسط اندازه بلورک‌ها، ثابت‌های شبکه (a, b و c)، زاویه γ و حجم سلول واحد به ترتیب برابر $31/28 \text{ nm}$ ، $30.6/75 \text{ \AA}^3$ و 11.50° ، 5.12 \AA ، 5.21 \AA و 90.51° حاصل شد که با مرجع شماره [۳۱] هم‌خوانی دارد.

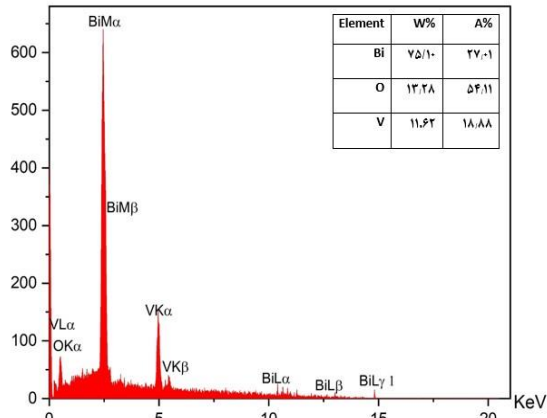


شکل ۱: الگوی پراش پرتوی ایکس نانوالیاف وانادات بیسموت.

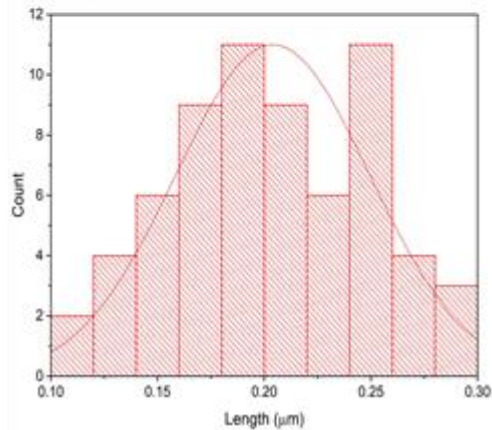
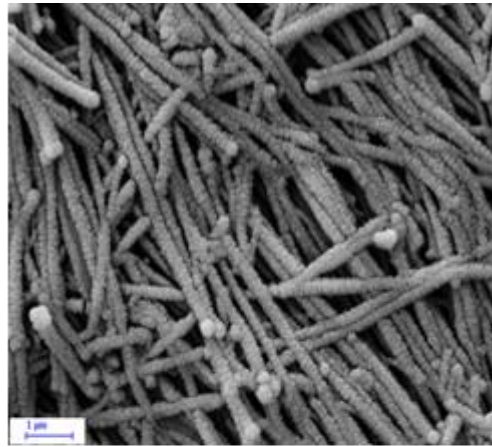
۳-۲- بررسی تصویر FESEM

در شکل (۲)، تصویر FESEM نانوالیاف وانادات بیسموت و نمودار توزیع اندازه قطر نانوالیاف نشان داده شده است. متوسط اندازه قطر نانوالیاف برابر 0.204 میکرومتر (204 nm) نانومتر است و خطای اندازه‌گیری حدود ± 9 نانومتر است.

¹ full width at half maximum



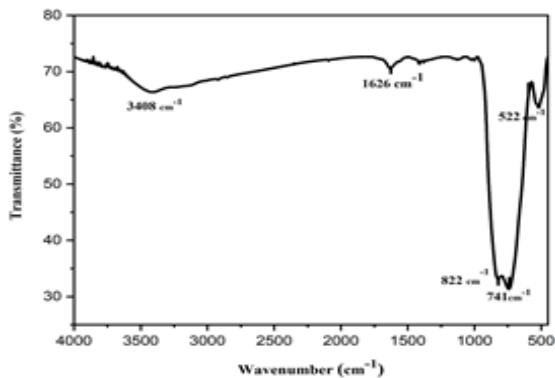
شکل ۳: آنالیز EDS نانوالیاف و انادات بیسموت.



FESEM از نانوالیاف و انادات بیسموت و نمودار توزیع اندازه قطر نانوالیاف.

۳-۴- طیف سنجی FTIR

در شکل (۴)، طیف FTIR نانوالیاف و انادات بیسموت در محدوده 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} آورده شده است. قله جذبی در حدود 1626 cm^{-1} و 3048 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات کششی و خمشی مولکولهای آب (H_2O) جذب شده روی سطح ماده است. در محدوده 643 cm^{-1} تا cm^{-1} 866 و در حدود 522 cm^{-1} ، قلههای جذبی اصلی ماده مشاهده می‌شوند که این قلهها مربوط به ارتعاشات کششی V-O-V , Bi-O و V-O در واناتات بیسموت با فاز بلوری تک میل است [۳۲،۳۰].



شکل ۴: آنالیز FTIR نانوالیاف و انادات بیسموت.

۳-۵- طیف سنجی UV-Vis

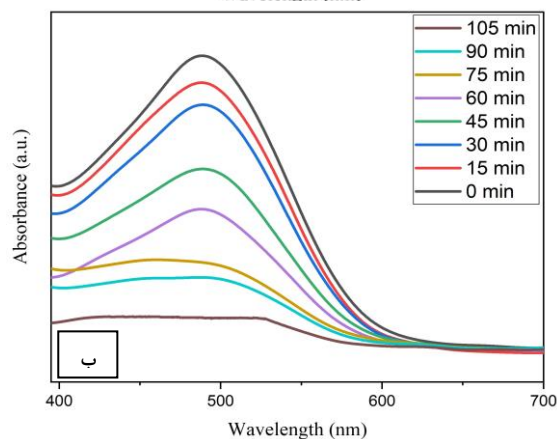
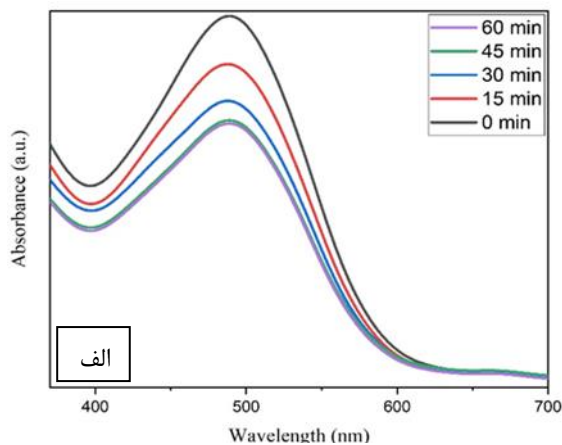
برای به دست آوردن طیف جذبی نانوالیاف و انادات بیسموت، از طیف سنج UV-Vis استفاده شد. واناتات بیسموت یک ماده نیمرسانا است که دارای شکاف انرژی مستقیم است [۳۳]. روش تاک

۳-۳- آنالیز EDS

شکل (۳)، تصویر EDS نانوالیاف و انادات بیسموت را نشان می‌دهد. جهت تحلیل عناصر موجود در نانوالیاف از این آنالیز استفاده شد. در تصویر عناصر Bi ، O و V مربوط به واناتات بیسموت (BiVO_4) است و هیچ عنصر ناخالصی مشاهده نشد. جدول درون شکل، مقادیر درصد اتمی و وزنی عناصر Bi ، O و V را نشان می‌دهد.

۳-۶- بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی

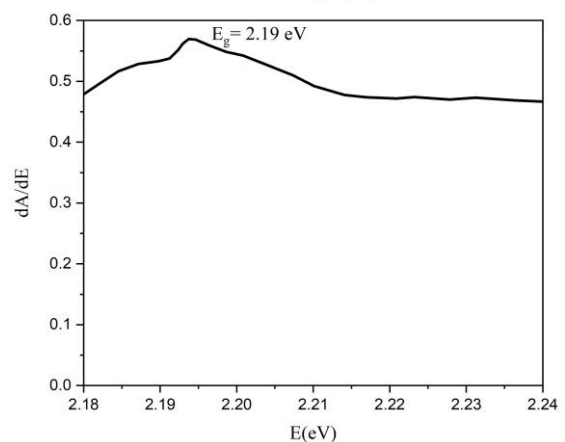
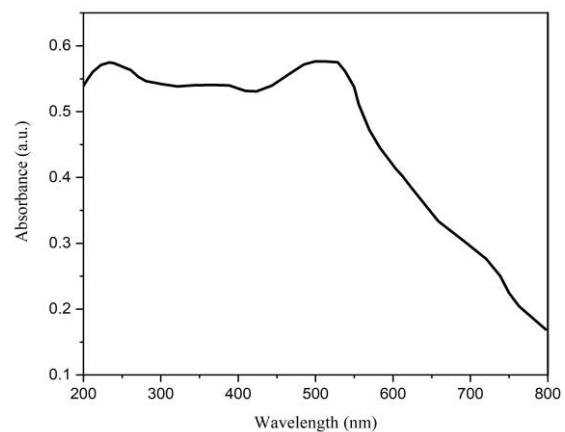
در شکل (۶)، طیف‌های جذبی UV-Vis مربوط به عملکرد فوتوکاتالیستی نانوالیاف و انادات بیسموت در مراحل تاریکی و روشنایی آورده شده است.



شکل ۶: فعالیت فوتوکاتالیستی نانوالیاف و انادات بیسموت برای تجزیه رنگ قرمز کنگو در مرحله تاریکی (الف) و روشنایی (ب).

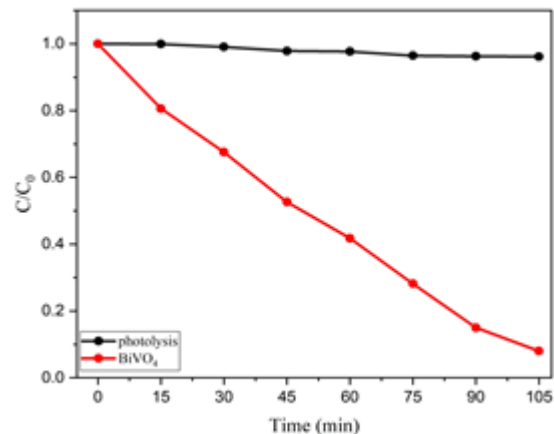
شکل (۷)، نمودار میزان تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوالیاف و انادات بیسموت را نشان می‌دهد که Co و C به ترتیب غلظت اولیه آلاینده و غلظت آلاینده در زمان t را نشان می‌دهد. به دلیل اثر بسیار اندک آزمایش فوتولیز، از تأثیر آن در فرآیند فوتوکاتالیستی صرف نظر شده است.

اندازه‌گیری شکاف انرژی نوری است [۳۴]. که در این رابطه، E_g اندازه شکاف انرژی نوری، $h\nu$ انرژی فوتون‌های فرودی، α ضریب جذب نوری و A مقداری ثابت است. اندازه n وابسته به نوع انتقال نوری است که برای شکاف مستقیم برابر ۱ است. در روش تاک، رسم خط به دلیل قابل انعطاف بودن باعث ایجاد خطا می‌شود؛ لذا در این پژوهش، برای بالا بردن دقت اندازه‌گیری شکاف انرژی نوری نمونه‌ها از روش مشتق اول جذب (dA/dE) استفاده شد [۳۵]. شکل (۵)، طیف جذب و مشتق اول جذب انرژی را نشان می‌دهد. شکاف نوری و انادات بیسموت ۲/۱۹ الکترون ولت به دست آمد. طول موج جذب بیشینه (با استفاده از رابطه $E=hc/\lambda$) حدود ۵۶۶ nm حاصل شد که در محدوده نور مرئی قرار داشته و با نتایج مرجع شماره [۳۶] همخوانی دارد.



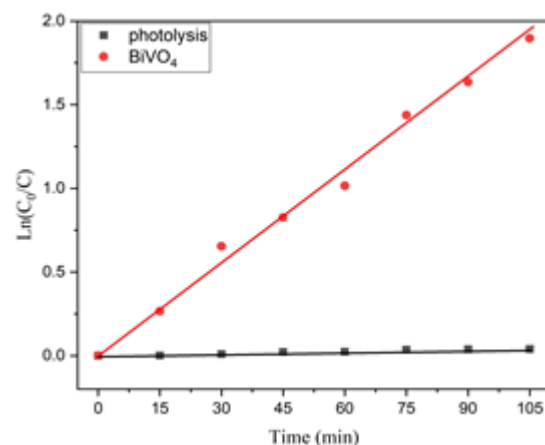
شکل ۵: طیف جذب (الف) و نمودار مشتق اول جذب (ب) برای محاسبه شکاف نوری نانوالیاف و انادات بیسموت.

بیسموت بیشتر در مواردی مانند تجزیه پسماند دارویی مانند سیپروفلوکساسین^۱ [۳۷]، حذف ترکیبات شیمیایی مضر مثل فنل^۲ [۳۸]، فوتوکاتالیستی رنگ رودامین بی [۳۹] و رنگ نیل^۳ [۴۰] استفاده شده است. البته در سایر پژوهش‌ها از نانوساختارهای متفاوت این ترکیب برای تجزیه رنگ قرمز کنگو استفاده شده است. در پژوهش‌های قبلی ما، از نانوذرات وانادات بیسموت و نانوسیم‌های وانادات بیسموت جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو استفاده شد. در هر دو پژوهش از لامپ زنون با توان ۱۰۰ وات استفاده شد. فوتوکاتالیست به ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه گردید و فرآیند تجزیه رنگ به مدت زمان ۱۰۵ دقیقه بررسی شد. برای نانوذرات وانادات بیسموت، مقدار ۶۰ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست به رنگ اضافه شد و ثابت آهنگ تجزیه رنگ برابر 0.110 min^{-1} [۲۷] حاصل شد ولی برای نانوسیم‌های وانادات بیسموت، ۳۵ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست اضافه شده و ثابت تجزیه رنگ 0.184 min^{-1} [۳۰] به دست آمد. در پژوهش دیگری از روش افزایش رادیکال هیدروکسیل جهت بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات وانادات بیسموت برای تجزیه رنگ قرمز کنگو استفاده شده و فعالیت فوتوکاتالیستی در حضور H_2O_2 بررسی گردید و با استفاده از لامپ ۴۰۰ وات و افزودن مقدار ۱۰۰ میلی‌گرم فوتوکاتالیست به ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، در مدت زمان ۹۰ دقیقه، ثابت آهنگ تجزیه رنگ قرمز کنگو برابر 0.22 min^{-1} [۴۱] حاصل شد. اما در پژوهش حاضر، با استفاده از لامپ زنون ۱۰۰ وات و افزودن ۳۵ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست به ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و در مدت زمان ۱۰۵ دقیقه، ثابت آهنگ تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوالیاف وانادات بیسموت برابر 0.189 min^{-1} به دست آمد که نشان می‌دهد در مقایسه با سایر پژوهش‌ها، استفاده از نانوالیاف وانادات بیسموت با فاز خالص تک‌میل موجب بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو شده است.



شکل ۷: میزان تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوالیاف وانادات بیسموت.

برای محاسبه سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده، از مدل سینتیکی مرتبه اول ($-\ln \frac{C}{C_0} = kt$) استفاده شد [۳۰] که k نشانگر ثابت سرعت تجزیه رنگ است. شکل (۸) نمودار سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو توسط نانوالیاف وانادات بیسموت را نشان می‌دهد. فرم خطی نمودار نشانه آن است که تجزیه رنگ قرمز کنگو با نانوالیاف وانادات بیسموت از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌نماید و ثابت آهنگ تجزیه رنگ برابر 0.189 min^{-1} به دست آمد.



شکل ۸: نمودار $\ln(c_0/c)-t$ برای تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو توسط نانوالیاف وانادات بیسموت.

جهت مقایسه، پژوهشی که در آن از نانوالیاف وانادات بیسموت جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو استفاده شده باشد، یافت نشد و در پژوهش‌های دیگر از نانوالیاف وانادات

¹ Ciprofloxacin

² Phenol

³ Indigo dye

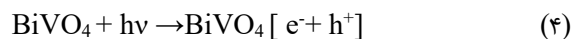
۶. سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز بواسطه حمایت از این پژوهش اعلام می‌کنند.

۷. منابع

- [1] Feifei, T., et al. Carbon quantum dots modified BiVO₄ for boosting visible-light-responsive photocatalytic performance. *Solid State Sciences*, 168, 108012 (2025).
- [2] Niqab, K., et al. Optimizing photocatalytic water oxidation by FeMnO_x bimetallic cocatalyst on Zn-doped BiVO₄ via magnetron sputter deposition. *Applied Catalysis A*, 704, 120389 (2025).
- [3] Yang, L., et al. Advances and challenges in the modification of photoelectrode materials for photoelectrocatalytic water splitting. *Materials Horizons*, 11, 1638-1657 (2024).
- [4] Kudo, A., et al. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 121(49), 11459-11467 (1991).
- [5] Rodrigues, M.H.M., et al. Effect of pH on the synthesis of BiVO₄ to improve photocatalysis and antimicrobial properties. *Materials Chemistry and Physics*, 296, 127198 (2023).
- [6] Wang, L., et al. Recent advances in bismuth vanadate-based photocatalysts for photoelectrochemical water splitting. *Chinese Chemical Letters*, 32(6), 1869-1878 (2021).
- [7] Thennarasu, G., et al. A comprehensive review on the application of semiconductor nanometal oxides photocatalyst for the treatment of wastewater. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 27, 495-516 (2024).
- [8] Pham, VT., et al. Substitution of V₅₊ in BiVO₄ with Ni₂₊ and the Improved

در بیان کلی، فعالیت فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت با مواد آلی را می‌توان به این صورت بیان کرد: زمانی که به آلاینده‌های آلی، نانوالیاف وانادات بیسموت با فاز تک میل اضافه شده و تحت تأثیر تابش نور مرئی قرار می‌گیرند، در اثر جذب تابش توسط نانوالیاف، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش رفته و در سطح کاتالیست، جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود. در ادامه فرآیند، الکترون‌های نوار رسانش با مولکول‌های اکسیژن اندرکنش نشان داده و رادیکال سوپراکسید حاصل شده که حفره‌های موجود در نوار ظرفیت، OH⁻ را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌نماید. معادلات زیر بیانگر فعالیت فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت با مواد آلی می‌باشند [۳۴].



۸. نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوالیاف وانادات بیسموت (BiVO₄) با فاز تک‌میل، به روش حرارتی ساخته شدند. الگوی پراش پرتوی ایکس نشان داد که نانوالیاف دارای فاز خالص تک‌میل هستند. از آنالیزهای EDS و FTIR مشخص شد که نانوالیاف حاوی عنصر ناخالصی نمی‌باشند. از بررسی تصویر FESEM مشخص شد که متوسط اندازه طول نانوالیاف برابر ۰/۲۰۴ میکرومتر (۲۰۴ نانومتر) است. با استفاده از آنالیز UV-Vis شکاف نوری ۲/۱۹ الکترون ولت بدست آمد که در محدوده نور مرئی قرار داد. نتایج حاصل از فعالیت فوتوکاتالیستی نانوالیاف وانادات بیسموت جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو نشان داد که این نوع نانو ساختار وانادات بیسموت با فاز تک‌میل، گزینه مناسبی جهت کاربرد فوتوکاتالیستی و تجزیه مواد آلی به کمک نور خورشید می‌باشد.

۵. تعارض در منافع

نویسندگان هیچگونه تعارض منافی را اعلام نکرده‌اند.

- photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 361, 1173-1181 (2019).
- [17] Li, W., et al. Alkali-treatment synthesis of bismuth vanadium oxide photocatalysts with different morphologies. *Journal of Solid State Chemistry*, 286, 121296 (2020).
- [18] Mohamed, H.E.A., et al. Biosynthesis of BiVO₄ nanorods using *Callistemon viminalis* extracts: Photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Today*, 36(2), 328-335 (2021)..
- [19] Rahimi, B., et al. Photodegradation process for the removal of acid orange 10 using titanium dioxide and bismuth vanadate from aqueous solution. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 5(1), 43-60 (2019).
- [20] Van, N.D., et al. Low-temperature designing of BiVO₄ nanocubes with coexposed {0 1 0}/{1 1 0} facets for solar light photocatalytic degradation of methyl orange and diazinon. *Proceedings*, 136, 109136 (2022).
- [21] Harja, M., et al. Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste. *Scientific Reports*, 12, 6087 (2022).
- [22] Oladoye, P.O., et al. Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye. *Groundwater for Sustainable Development*, 19, 100844 (2022).
- [23] Senapati, D., et al. Photocatalytic removal of congo red dye using ZIF-8@BiVO₄: impact of catalyst design and operational parameters. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36, 667 (2025).
- [24] Pradhan, D., et al. Green nanoarchitectonics Ce-Co₃O₄/BiVO₄ (p-n) heterojunction nanocomposite: Dual functionality for photodegradation of Congo red and supercapacitor applications. *Surfaces and Interfaces*, 52, 104954 (2024).
- [25] Fu, B., et al. Construction of MIL-125-NH₂@BiVO₄ Composites for Efficient Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Under White LED Light Irradiation. *Topics in Catalysis*, 66, 2-11 (2023).
- [9] Kausar, S., et al. Improving Photocatalytic, Antimicrobial Properties, and Enzymatic Activity via Ag Doping in BiVO₄ Photocatalysts Using a Simple Coprecipitation Technique and Verified by Theoretical Analysis. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 34, 6071-6087 (2024).
- [10] Zhang, X., et al. Facile synthesis of high colour rendering BiVO₄ yellow pigment via self-propagating combustion method. *Processing and Application of Ceramics*, 16(4), 335-340 (2022).
- [11] Liang, Z., et al. Low-heating solid-state chemical synthesis of monoclinic scheelite BiVO₄ with different morphologies and their enhanced photocatalytic property under visible light. *Materials Research Bulletin*, 84, 397-402 (2016).
- [12] Vignesh, R., et al. Temperature induced thermochromism of m-BiVO₄ thin films prepared by sol-gel spin coating technique. *Materials Letters*, 285, 129200 (2021).
- [13] Sharifi, T., et al. Tailored BiVO₄ for enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106025 (2021).
- [14] Imran, M., et al. Enhancement of visible light-driven hydrogen production over zinc cadmium sulfide nanoparticles anchored on BiVO₄ nanorods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(13), 8327-8337 (2022).
- [15] Dong, Q., et al. Silver particle on BiVO₄ nanosheet plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic oxidation activity of sulfadiazine. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115751 (2021).
- [16] Wei, Z., et al. Novel p-n heterojunction photocatalyst fabricated by flower-like BiVO₄ and Ag₂S nanoparticles: Simple synthesis and excellent



- Environmental Chemistry Letters, 18, 1779-1801 (2020).
- [35] Ji, R., et al. Determination of rhodamine B in capsicol using the first derivative absorption spectrum. *Optik*, 181, 796-801 (2019).
- [36] Nguyen, V.H., et al. Effective Photocatalytic Activity of Sulfate-Modified BiVO₄ for the Decomposition of Methylene Blue Under LED Visible Light. *Materials*, 12(17), 2681 (2019).
- [37] Lv, H., et al. Piezo-Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Based on Flexible BiVO₄ PVDF Nanofibers Membrane. *Catalysts*, 15(2), 163 (2025).
- [38] Nalbandian, M., et al. Synthesis and optimization of BiVO₄ and co-catalyzed BiVO₄ nanofibers for visible light-activated photocatalytic degradation of aquatic micropollutants. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404-405, 18-26 (2015).
- [39] Kong, D., et al. Preparation of novel BiVO₄ nanofibers and their excellent adsorptive properties. *Materials Research Bulletin*, 105, 84-90 (2018).
- [40] Topcu, S. TiO₂/BiVO₄ nanofibers: visible light-driven photocatalysts for indigo dye remediation. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20, 427-438 (2023).
- [41] Umabala, A.M., et al. Effective visible light photocatalytic degradation of congo red and fast sulphon black F using H₂O₂ sensitized bivo₄. *Journal of Applicable Chemistry*, 5(1), 248-254 (2016).
- Photocatalytic Dye Degradation. *ACS Omega*, 7(30), 26201-26210 (2022).
- [26] Zhou, T., et al. Facile preparation of BiVO₄/Bi-MOF composites for photocatalytic dye removal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 188, 111917 (2024).
- [27] Ghazkoob, N., et al. Synthesis of BiVO₄ nanoparticles by the co-precipitation method and study the crystal structure, optical and photocatalytic properties of them. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy (IJCM)*, 28, 797-806 (2020).
- [28] Kong, D., et al. Preparation of novel BiVO₄ nanofibers and their excellent adsorptive properties. *Materials Research Bulletin*, 105, 84-90 (2018).
- [29] Anisuzzaman, S.M., et al. Current trends in the utilization of photolysis and photocatalysis treatment processes for the remediation of dye wastewater: A short review. *ChemEngineering*, 6(4), 58 (2022).
- [30] Ghazkoob, N., et al. Synthesize and study of structural, optical and photocatalytic properties of bismuth vanadate nanowires. *Donyaye Nano*, 18(69), 48-55 (2023).
- [31] Dong, F., et al. Mild oxide-hydrothermal synthesis of different aspect ratios of monoclinic BiVO₄ nanorods tuned by temperature. *physica status solidi (a)*, 206(1), 59-63 (2009).
- [32] Obregon, S., et al. On the different photocatalytic performance of BiVO₄ catalysts for methylene blue and rhodamine B degradation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 376, 40-47 (2013).
- [33] Jayaraman, V., et al. Facile preparation of bismuth vanadate-sheet/carbon nitride rod-like interface photocatalyst for efficient degradation of model organic pollutant under direct sunlight irradiation. *Chemosphere*, 287(2), 132055 (2022).
- [34] Nguyen, T.D., et al. BiVO₄ photocatalysis design and applications to oxygen production and degradation of organic compounds: a review.



Synthesize and investigation of crystalline, optical and photocatalytic properties of bismuth vanadate nanofibers

Nasrin Ghazkoob^{1*}, Masoumeh Naderi²

1. Department of Physics, Ahv.C., Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

2. Department of Physics, Ramh.C., Islamic Azad University, Ramhormez, Iran

Abstract

In this study, bismuth vanadate (BiVO_4) nanofibers were synthesized by hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared (FTIR) and ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) were used to study the crystal structure, morphology, optical and photocatalytic properties of the nanofibers. The XRD pattern revealed that the nanofibers were made with a pure monoclinic structure. The results of FTIR and EDS analyses showed that there were no impurity elements in the nanofibers. The FESEM image analysis revealed that the average length of the nanofibers was $0.208 \mu\text{m}$. Using UV-Vis analysis, an optical gap of 2.19 eV was obtained, which is in the visible light range. The investigation of the photocatalytic activity of bismuth vanadate nanofibers in the photodegradation of Congo red dye showed that this type of bismuth vanadate nanostructure with a pure monoclinic structure is suitable for photocatalytic use and decomposition of organic materials with the help of sunlight.

Keyword: Bismuth vanadate, Nanofibers, Monoclinic, Photocatalytic, Congo red.